

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/36682 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 33/12, 25/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12172

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Oktober 2001 (22.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 54 051.1 31. Oktober 2000 (31.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,  
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTES, Klaus  
[DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 17, 65197 Wies-  
baden (DE). WICKER, Michael [DE/DE]; Stettbacher  
Tal 2A, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). HÖSS, Werner  
[DE/DE]; Hohebergstrasse 43, 63150 Heusenstamm (DE).  
ALBRECHT, Klaus [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 20,  
55129 Mainz (DE). KRESS, Hans-Jürgen [DE/DE];  
R.-Strauß-Strasse 3a, 68782 Brühl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/36682 A1

(54) Title: PMMA MOLDING MATERIALS EXHIBITING AN IMPROVED LOW-TEMPERATURE IMPACT RESISTANCE

(54) Bezeichnung: PMMA-FORMMASSEN MIT VERBESSERTER KÄLTESCHLAGZÄHIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a molding material, which is provided with impact resistance and which is characterized by exhibiting a particularly high impact resistance at low temperatures (-20 °C, -40 °C). This low-temperature impact resistance is achieved by using a silicon elastomer.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine schlagzäh ausgerüstete Formmasse, die sich durch eine besonders hohe Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen (-20°C, -40°C) auszeichnet. Diese Tieftemperaturschlagzähigkeit wird durch die Verwendung eines Siliconelastomers erreicht.

PMMA-Formmassen mit verbesserter Kälteschlagzähigkeit

#### Technisches Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft schlagzähe Polymethacrylat-Formmassen (PMMA-Formmassen) mit verbesserter Kälteschlagzähigkeit.

#### Stand der Technik

Im allgemeinen werden bei PMMA Formmassen (FM) als Schlagzähmodifizier Kern / Schale (K/S) - bzw. Kern / Schale / Schale (K/S1/S2) - Partikel (Partikelgröße 100 - 1 000 nm) verwendet, welche üblicherweise über Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Bei einem K/S Aufbau besteht der Kern aus einer elastomeren Phase - in K/S1/S2 Partikel ist die elastomere Phase im allgemeinen die Schale, welche auf den Kern aufgepfropft wurde (S1). Neben den Emulsionspolymerisaten können auch Suspensionspolymerisate zum Einsatz kommen. Hier liegt die elastomere Phase mit beispielsweise MMA gepfropft relativ fein verteilt in den Perlen (Matrixmaterial - z. B. PMMA) vor.

Die elastomere Phase besteht meist aus vernetztem Copolymerisat, welches zum größten Teil mit Hilfe von Butylacrylat hergestellt wird. Als elastomere Phase wird aber auch z.B. Polybutadien eingesetzt.

Schlagzähmodifizier, welche Silikonkautschuk beinhalten, werden in der Literatur beschrieben.

Beim Aufbau der Pfropfcopolymere kann man grob zwischen K/S - und K/S1/S2 - Teilchen unterscheiden. Die K/S - Partikel sind gepropfte Silikonteilchen - als Pfropfmonomere werden u. a. MMA, Styrol und Acrylnitril verwendet. Eine Besonderheit stellen K/S - Partikel dar, bei denen der Kern aus einer Silikon- und Acrylkautschuk - Mischung (keine Pfropfung) besteht (u. a. EP 430 134). K/S1/S2 - Teilchen sind u. a. in DE 3 617 267, DE 3 720 475, DE 3 801 537, DE 3 822 667, DE 3 839 587, DE 4 040 986, DE 4 342 048 und EP 433 906 beschrieben. Hierbei handelt es sich meist um folgenden Aufbau: K - Silikon / S1 - Acrylkautschuk oder weitere Silikonschicht / S2 - verschiedene Copolymere (zur Anbindung an die Matrix). Bei den K/S1/S2 - Teilchen in den DE 3 720 475 besteht der Kern aus einem Vinylkautschuk, S1 aus Silikonkautschuk und S2 aus verschiedenen Copolymeren.

Die hergestellten Pfropfcopolymerisate werden als Schlagzähmodifizier für bestimmte Kunststoffe - (oft PC, SAN, Polystyrol) oder Polymerblends eingesetzt.

**EP 430 134:** Hier wird ein Kern, bestehend aus einem Silikongummi und einem Acrylkautschuk (diese verschlachten Kautschuke werden durch Einquellen und anschließender Polymerisation von Acrylatderivaten in den Silikonlatex hergestellt) mit Vinylmonomeren gepropft. Ferner wird das Material zur Schlagzäh-Modifizierung von Formmassen beschrieben - allerdings werden hier nur Polycarbonat (PC) und/oder Polyester Formmassen genannt.

**US 4,690,986:** Hier wird eine schlagzähe Formmasse (sz) beansprucht, die auf Basis eines Pffropfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pffropfcopolymerisat ist ein K/S - Produkt. Der Kern besteht u. a. aus einem Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH<sub>2</sub> - Gruppen verbunden) und tetrafunktionellem Silan als Vernetzungsmittel. Beschrieben wird sowohl die Formmasse (sz) an sich als auch das Herstellungsverfahren hierzu.

**JP 612,135,462:** Hier wird eine Formmasse (sz) beansprucht, die auf Basis eines Pffropfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pffropfcopolymerisat besteht aus mit Vinylmonomeren gepfropftem Siloxan.

**EP 308 198:** Hier wird eine Formmasse aus PMMI und gepfropftem Polysiloxan beansprucht. Das gepfropfte Polysiloxan wird durch Pffropfung von Monomeren und mindestens einem "Pffropf - Vernetzungsmittel" hergestellt. In den Unteransprüchen wird deutlich, dass es sich bei dem Pffropf - Vernetzungsmittel um das Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH<sub>2</sub> - Gruppen verbunden) in US 4,690,986 handelt. Auch wird in den Unteransprüchen das tetrafunktionelle Silan als Vernetzungsmittel erwähnt.

**EP 332 188:** Hier wird ein ähnliches Pffropfcopolymerisat wie in EP 430134 zur Modifizierung von FM verwendet. Im Beispiel werden Partikel mit Styrol gepfropft und diese zur Modifizierung von einem Polyether / Polysulfon - Blend eingesetzt.

**DE 4 342 048:** Hier wird ein Ppropfcopolymerisat als K/S1/S2 - Teilchen beansprucht. Als Kern fungiert ein Silikonkautschuk - S1 wird überwiegend aus Acrylaten (min. 70 %) hergestellt - die Monomere für S2 sind sehr weit gefasst (z. B. 50-100 % Methylmethacrylat). In den Unteransprüchen sind auch sz - FM basierend auf dem beanspruchten Ppropfcopolymerisat beschrieben - das Polymer für die Matrix ist auch hier sehr weit gefasst.

**DE 3839287:** Hier wird eine FM beansprucht, die zu 20-80 % aus herkömmlichen Polymeren und zu 80-20 % aus Ppropfcopolymerisaten besteht. Das Ppropfcopolymerisat besteht aus K/S1/S2 - Teilchen, wobei der Kern aus Silikonkautschuk und S1 aus Acrylatkautschuk aufgebaut ist. S2 wird durch Redox - Polymerisation (Emulsion) von verschiedensten Monomeren hergestellt. Als Beispiel wird nur eine sz - modifizierte SAN-Formmasse aufgeführt.

**WO 99/41315:** Hier wird eine Dispersion beansprucht, die eine Mischung von Partikeln bestehend aus Vinylcopolymeren und bestehend aus mit PMMA umhüllten Silikonkautschuk beinhaltet. Diese Dispersion kann u.a. als Schlagzähmodifizier eingesetzt werden.

## Aufgabe und Lösung

Schlagzähe Formmassen (sz-FM) auf PMMA Basis werden im großen Umfang hergestellt. Eine erhöhte Schlagzähigkeit der Formmassen wird durch den Einsatz sogenannter Schlagzähmodifizier erreicht. Diese Modifizier werden in die entsprechenden PMMA Standardformmassen eincompoundiert.

Mit Hilfe der gebräuchlichen Modifizier, welche Butylacrylat - Kautschuk als elastomere Phase enthalten, werden akzeptable Schlagzähigkeiten bis  $-10^{\circ}\text{C}$  in PMMA FM erreicht. Um akzeptable Schlagzähigkeiten bei noch tieferen Temperaturen zu erreichen, muss als elastomere Phase ein anderer Kautschuk (mit niedrigerer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) als Butylacrylat - Kautschuk) verwendet werden. Zum Einsatz kommt hier z. B. Polybutadien als elastomere Phase. Diese Modifizier auf Basis von Polybutadien wirken sich sehr nachteilig auf die Witterungsbeständigkeit der hiermit hergestellten Formmassen aus.

Es sollte nun ein Modifizier gefunden werden, mit dem eine akzeptable Schlagzähigkeit der PMMA Formmassen bzw. der PMMA/SAN-Blends bei tieferen Temperaturen ( $< -10^{\circ}\text{C}$ ) erreicht wird und die Witterungsbeständigkeit der Formmasse bzw. Blend im Vergleich zu den mit Modifiern auf Basis von Polybutadien hergestellten PMMA Formmassen bzw. PMMA/SAN-Blends verbessert ist. Gleichzeitig dürfen aber Schmelzviskosität, Strangaufweitung, Wärmeformbeständigkeitstemperatur bzw. Vicat-Erweichungstemperatur der entsprechenden Formmassen nicht durch den Einsatz der neuen Modifizier leiden. Diese und weiter, hier nicht explizit genannten Aufgaben werden durch eine Zusammensetzung gemäß der Patentansprüche gelöst.

Die so modifizierten Formmassen sollen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen verwendet werden, die auch bei tieferen Temperaturen (bis - 40 °C) schlagzäh bleiben müssen. Diese Gebrauchsgegenstände sollen sowohl für Innen- als auch Außenanwendungen geeignet sein. Beispielhafte Anwendungen hierzu sind: Formkörper für die Automobilindustrie (z. B. Spiegelgehäuse und Spoiler), für den Bau (z.B. eingefärbte Rohre und Abdeckungen) und für die Haushaltsindustrie (z. B. Kühlschränke).

EP 492 376 beansprucht ein Pffropfcopolymerisat (und auch das Verfahren zur Herstellung dieses Pffropfcopolymerisats), das aus K/S bzw. K/S1/S2 Partikeln besteht. Der Kern und die optionale Zwischenschale bestehen aus Silikonkautschuk und sind genauer definiert - die äußere Schale wird durch Emulsionspolymerisation verschiedenster Monomere (ohne weiteren Emulgator) hergestellt. Die Teilchengröße ist auf 10 -300 nm eingeschränkt - der Polydispersitätsindex beträgt maximal 0,2. In den Beispielen wird das beanspruchte Pffropfcopolymerisat u.a. mit PMMA abgemischt und die KSZ bei 23 °C gemessen.

Die Herstellung des Produkts SLM 44 59 06 ist in EP 492 376 beschrieben, die Herstellung des Produkts SLM 44 50 06 ist in EP 492 376 beschrieben. Der Unterschied zwischen den Produkten besteht in der Aufarbeitung der Produkte. Alle Produkte sind bei der Wacker-Chemie GmbH erhältlich.

Der Kern a) bestehend aus einem siliciumorganischen Polymer und einer organopolymeren Hülle c) oder zwei Hüllen b) und c) wobei die innere Hülle b) aus einem siliciumorganischen Polymer besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat zusammengesetzt ist aus

- a) 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel  $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (SiO_{4/2})_z$  mit  $x = 0$  bis 99,5 Mol-%,  $y = 0,5$  bis 100 Mol-%,  $z = 0$  bis 50 Mol-%,
- b) 0 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-Hülle aus  $(R_2SiO_{2/2})$ -Einheiten und
- c) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer monoolefinisch ungesättigter Monomere, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet, und die Teilchen eine Teilchengröße von 10 bis 300 nm und eine monomodale Teilchengrößenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 0,2 haben.

EP 492 376 beschreibt die Herstellung der Siliconpfropfcopolymerisate und beschreibt deren Anwendung zur Schlagzähmodifizierung von Polyvinylchlorid (PVC), PMMA, Polystyrol (PS) und Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN).

Die Kerbschlagzähigkeit wurde bei PMMA-Mischungen nur bei 23 °C Celsius bestimmt, Hinweise auf die Verwendbarkeit oder gar auf besondere Effekte bei tieferen Temperaturen fehlen völlig.



**BEISPIELE:****Abmischung der Formmassen**

Eine Standardformmasse auf PMMA - Basis, PLEXIGLAS® 7 N (Hersteller: Röhm GmbH), wird mit verschiedenen Mengen an unterschiedlichen Silikonmodifiern von Wacker mittels Extruder abgemischt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Beispiele sind in Anlage 1 dokumentiert.

**Silikonmodifizier:****A.) Core-Shell Modifier SLM 445906, Fa. Wacker, D:**

Gefälltes Emulsionspolymerisat, bestehend aus Siliconelastomerpartikel mit PMMA - Hülle. Das Material ist weitgehend frei von Emulgatoren. Herstellung beschrieben in EP 492 376). Teilchengröße ca. 100 nm, Verteilung monomodal.

**B.) Core-Shell Modifier SLM 445006, Fa. Wacker, D:**

Sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat, bestehend aus Siliconelastomerpartikel mit PMMA - Hülle. Herstellung beschrieben in EP 492 376. Teilchengröße ca. 100 nm, Verteilung monomodal.

Als Vergleich dienen zwei schlagzäh ausgerüstete Formmassen.  
Tabelle der Abmischungen

	Matrix	Modifier C
Abmischung A	Plexiglas 7N 80,3 Gew.-%	19,7 Gew.-%
Abmischung B	Plexiglas 7N: 63,3 Gew.-%	36,7 Gew.-%

(Vergleichsbeispiele)

C.) Acrylkautschuk - Modifier, Fa. Röhm

Zusammensetzung:

Kern: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (95,7 Gew.-%), Ethylacrylat (4 Gew.-%) und Allylmethacrylat (0,3 Gew.-%)

S1: Copolymerisat aus Butylacrylat (81,2 Gew.-%), Styrol (17,5 Gew.-%) und Allylmethacrylat (1,3 Gew.-%)

S2: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (96 Gew.-%) und Ethylacrylat (4 Gew.-%)

Massenverhältnis K/S1/S2 : 23/47/30

Die Herstellung des Modifiers basiert auf dem Verfahren wie es in der DE 33 00 526 offenbart ist.

### Prüfung der Formmassen

Aus den abgemischten Formmassen wurden Prüfkörper hergestellt. Die Formmassen bzw. die entsprechenden Prüfkörper wurden nach folgenden Methoden geprüft:

Viskosität $\eta_s$ (220°C/5MPa):	Bestimmung der Schmelzviskosität, Prüfnorm: DIN 54811: (1984)
Strangaufweitung B:	Bestimmung der Strangaufweitung, Prüfnorm: DIN 54811: (1984)
MVR (230°C/3,8kg):	Bestimmung des Volumen-Fließindex, Prüfnorm ISO 1133: (1997)
Vicat-Erweichungstemperatur (16h/80°C):	Bestimmung der Vicat-Erweichungstemperatur Prüfnorm ISO 306 (Methode B50): (1994)
HDT (16h/80°C A 1,8MPa):	Bestimmung der Formbeständigkeitstemperatur, Prüfnorm: ISO 75 (Sept. 1993)
KSZ (Izod 180/1eA):	Bestimmung der Izod - Kerbschlagzähigkeit, Prüfnorm: ISO 180: (1993)
E-Modul	Bestimmung des E-Moduls, Prüfnorm: ISO 527-2
Zugfestigkeit	Bestimmung der Zugfestigkeit, Prüfnorm: ISO 527-2
Streckspannung	Bestimmung der Streckspannung, Prüfnorm: ISO 527-2
nom. Bruchdehnung	Bestimmung der nominellen Bruchdehnung, Prüfnorm: ISO 527-2

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Anlage 2 zu sehen.  
Man erkennt eindeutig die Vorteile der mit Silikonmodifizier abgemischten Formmassen gegenüber den herkömmlich schlagzähmodifizierten Formmassen (Abmischung A und B):

Bei vergleichbarem Gehalt an Schlagzähmodifiern (Vergleichsbeispiel 1 - Beispiel 3 - Beispiel 5) liegt die Kerbschlagzähigkeit der einzelnen Formmassen bei 23 °C auf gleichen Niveau - bei -20 °C ist die Kerbschlagzähigkeit bei den mit Silikonmodifizier abgemischten Formmassen deutlich höher (besser). Gleichzeitig bleiben Schmelzviskosität, Strangaufweitung, Formbeständigkeitstemperatur bzw. Vicat-Erweichungstemperatur bei allen verglichenen Formmassen auf dem selben Niveau.

Durch den relativ geringen Zusatz (10,5 Gew.-%) von Silikonmodifizier in eine herkömmlich schlagzähmodifizierte Formmasse (Beispiel 1) lässt sich die Kerbschlagzähigkeit deutlich steigern und erreicht bei 23 °C das Niveau der Abmischung B (Vergleichsbeispiel 2), welche einen deutlich höheren Modifiziergehalt besitzt. Bei -20 °C ist die Kerbschlagzähigkeit bei der mit Silikonmodifizier abgemischten Formmasse deutlich höher (besser). Auch zeigt sich, dass im Vergleich zu Abmischung B die Vicat-Erweichungstemperatur bzw. Formbeständigkeitstemperatur bei der mit Silikonmodifizier abgemischten Formmassen höher (besser) und Schmelzviskositäten und Strangaufweitungen auf vergleichbaren Niveau liegen.

## Anlage 1: Zusammensetzung der einzelnen Beispiele

	Vergleichs- bsp. 1	Vergleichs- bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Formmasse PLEXIGLAS® 7 N	80,3 %	63,3 %	71,4 %	88,8 %	77,6 %	88,5 %	78,6 %
Abmischung A	(100 %)	(100 %)					
Abmischung B							
Modifizier							
A.)				11,2 %	22,4 %		
B.)			10,5 %			11,5 %	21,4 %
C.)	19,7 %	36,7 %	18,4 %				

## Anlage 2: Ergebnisse der Prüfungen

Eigenschaft	Einheit	Vergleichs- bsp. 1	Vergleichs- bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Viskosität $\eta_s$ (220°C/5MPa)	Pas	1930	2780	2880	1680	2460	1640	2290
Strangaufweitung B	%	25	11	13,1	33,5	16,8	32,5	19,7
MVR(230°C/3,8kg)	cm³/10min	3,3	1,6	1,524	3,9	2,2	4,1	2,2
Vicat-Erweichungs- temperatur (16h/80°C)	°C	100	95	98,1	102	100	101,8	99,8
HDT(16h/80°C A 1,8MPa)	°C	93	88	94,4	96	95	95	95
KSZ(Izod 180/1eA) 23°C	kJ/m²	4,3	6,0	6,47	2,3	4,53	2,1	4,713
-10°C	kJ/m²	1,69	3,1	3,25	1,93	3,93	1,98	3,91
-20°C	kJ/m²		2,3	2,67	1,9	3,66	1,73	3,63
-40°C	kJ/m²							
E-Modul	MPa	2400	1800	2117	2795	2376	2818	2462
Zugfestigkeit	MPa			41,2	59,1	48,3	59,5	49,9
Streckspannung	MPa	62	45	40,3	59,1	48,2	59,4	49,5
nom. Bruchdehnung	%	27	54	45	10,3	9,1	10,7	15,8

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Schlagzähe PMMA-Formmasse bestehend aus

## a) einer Matrix aus

- 75 - 100 Gew.-% Methylmethacrylat
- 0,1 - 15 Gew.-% Acrylat und
- 0 - 15 Gew.-% sonstige copolymerisierbare Verbindungen und

## b) einer weiteren Matrix aus

- 70 - 92 Gew.-% Styrol
- 8 - 30 Gew.-% Acrylnitril
- 0 - 22 Gew.-% weiterer Comonomere

## c) aus einem Schlagzähmodifizier aus Siliconelastomerpartikeln mit PMMA-Hülle

und

## d) aus einem Schlagzähmodifizier basierend auf Acrylatkautschuk,

Wobei die Gehalte, bezogen auf die Summe der Komponenten c) und d)  
5-95 Gew.-% an c) 95-5 Gew.-% an d) betragen und

wobei, bezogen auf die Summe a), b), c) und d) 0-45 der Komponente b)  
5-30 Gew.-% der Komponente c) und 1-30 Gew.-% der Komponente d)  
zugesetzt werden und die Formmasse folgende Eigenschaften aufweist:

- eine Vicat - Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 95 °C,
- eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA, 1,8 Mpa) nach ISO 180 von mindestens 3,0 kJ/m<sup>2</sup> bei -20 °C und von mindestens 2,5 kJ/m<sup>2</sup> bei -40°C,
- ein E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 2000 MPa

2. Schlagzähe PMMA Formmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Matrix ein mittleres Molgewicht (Gewichtsmittel) von 90.000 - 250.000 Dalton besitzt.

3. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Schlagzähmodifizier c) einem Silicon-Anteil von bis zu 95 Gew.-% hat.



4. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die PMMA-Hülle des Schlagzähmodifizier c) aus dem Polymerisat von 30 - 100 Gew.-% Methylmethacrylat und 0 - 30 Gew.-% sonstiger copolymerisierbaren Verbindungen besteht.

5. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Teilchengröße der Primärpartikel des Schlagzähmodifizier c) im Durchmesser 10 - 300 nm beträgt und deren Teilchengrößenverteilung monomodal (Polydispersitätsindex maximal 0,2) ist.

6. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Schlagzähmodifizier d) entweder aus

- Kern / Schale Partikel (Kern besteht aus Acrylatkautschuk - Partikelgröße 100 - 1 000 nm), oder
- Kern / Schale / Schale (K/S1/S2) - Partikel (S1 besteht aus Acrylatkautschuk - Partikelgröße 100 - 1 000 nm) oder
- fein verteiltem Acrylatkautschuk in PMMA Perlen (Partikelgröße 100 - 500  $\mu\text{m}$ )

besteht.

7. Verwendung der Formmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguß oder Extrusion, die auch bei Temperaturen bis - 40 °C eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA, 1,8 MPa) nach ISO 180 von mindestens 2,5 kJ/m<sup>2</sup> haben.

8. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 7 in Anwendungen die zeitweise Temperaturen unterhalb von -10 °C ausgesetzt sind.

9. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper ein Spiegelgehäuse eines Fahrzeugs oder ein Spoiler ist.

10. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper ein Rohr oder eine Abdeckung ist.

11. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper ein Bauelement eines Kühlschranks ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L33/12 08L25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 584 363 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2 March 1994 (1994-03-02) claim 7	1
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-296593 XP002194758 & JP 11 100484 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 13 April 1999 (1999-04-13) abstract --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2002

Date of mailing of the international search report

15/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12172

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  
vol. 017, no. 131 (C-1036),  
18 March 1993 (1993-03-18)  
& JP 04 306252 A (MITSUBISHI RAYON CO  
LTD), 29 October 1992 (1992-10-29)  
abstract

-----

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12172

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0584363	A	02-03-1994	DE 69311463 D1	17-07-1997
			DE 69311463 T2	05-02-1998
			EP 0584363 A1	02-03-1994
			JP 3200218 B2	20-08-2001
			JP 5279434 A	26-10-1993
			WO 9316119 A1	19-08-1993
			US 5543460 A	06-08-1996
			JP 3137786 B2	26-02-2001
			JP 6025492 A	01-02-1994
			JP 6073284 A	15-03-1994
			JP 6016901 A	25-01-1994
			JP 3142686 B2	07-03-2001
			JP 6145451 A	24-05-1994
			JP 3177067 B2	18-06-2001
			JP 6157889 A	07-06-1994
			JP 3124418 B2	15-01-2001
			JP 6166803 A	14-06-1994
			JP 3114779 B2	04-12-2000
			JP 6166793 A	14-06-1994
JP 11100484	A	13-04-1999	NONE	
JP 04306252	A	29-10-1992	JP 2684258 B2	03-12-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L33/12 C08L29/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 584 363 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2. März 1994 (1994-03-02) Anspruch 7	1
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-296593 XP002194758 & JP 11 100484 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 13. April 1999 (1999-04-13) Zusammenfassung --- -/--  INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12172

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICHE GESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 017, no. 131 (C-1036),  18. März 1993 (1993-03-18)  &amp; JP 04 306252 A (MITSUBISHI RAYON CO  LTD), 29. Oktober 1992 (1992-10-29)  Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Art der Veröffentlichung	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0584363	A	02-03-1994	DE 69311463 D1	17-07-1997
			DE 69311463 T2	05-02-1998
			EP 0584363 A1	02-03-1994
			JP 3200218 B2	20-08-2001
			JP 5279434 A	26-10-1993
			WO 9316119 A1	19-08-1993
			US 5543460 A	06-08-1996
			JP 3137786 B2	26-02-2001
			JP 6025492 A	01-02-1994
			JP 6073284 A	15-03-1994
			JP 6016901 A	25-01-1994
			JP 3142686 B2	07-03-2001
			JP 6145451 A	24-05-1994
			JP 3177067 B2	18-06-2001
			JP 6157889 A	07-06-1994
			JP 3124418 B2	15-01-2001
			JP 6166803 A	14-06-1994
			JP 3114779 B2	04-12-2000
			JP 6166793 A	14-06-1994
JP 11100484	A	13-04-1999	KEINE	
JP 04306252	A	29-10-1992	JP 2684258 B2	03-12-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)